



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 131064

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Int. Cl.²

(11) 131 064 (45) 31.05.78 2(51) C 08 G 63/08
(21) WP C 08 g / 136 308 (22) 27.11.68

(71) siehe (72)

(72) Mäusebach, Dieter, Dipl.-Chem.; Naundorf, Gerhard, Dr.
Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Patentabteilung,
1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

(54) Verfahren zur Lösungspolymerisation von Glycolid und
Homologen

5 Seiten



(52) Ag 141, 66/76 1.0 7784

AIEP 2662

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Lösungspolymerisation von sauerstoffhaltigen Heterocyclen vom Typ des Glycolids und seiner Homologen durch Ringöffnung mit ionischen Katalysatoren.

Es ist bereits bekannt, Polyglycolide und ihre Homologen durch eine anionische wie auch kationische katalysierte Polymerisation herzustellen. Hierbei werden Polymerisationstemperaturen über 150°C bis maximal 230°C eingehalten. Diese in der Schmelzphase ablaufenden Polymerisationen erfordern außerdem noch Reaktionszeiten von 10 bis mehr Stunden. Die weiterhin noch bekannten Arbeitsweisen zur Lösungspolymerisation des Glycolids unter Einsatz unpolarer Lösungsmittel und bei Verwendung anionischer Substanzen als Katalysatoren erfordern ebenfalls noch 24 h Reaktionszeit bei Temperaturen über 50°C .

Auch die Lösungsmittel-Polymerisation von Glycolid und seinen Homologen ist bekannt. Hierbei werden basische Katalysatoren, nämlich Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe des Periodensystems in Form von Alkoholaten bzw. Hydroxiden eingesetzt. Des weiteren erfolgt die Polymerisation bei Temperaturen von 0 bis 150°C .

Aber auch diese mit günstigem Energieaufwand geführten Prozesse weisen eine mangelhafte Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Die Erfindung bezweckt die Gewinnung von Polymerisaten des Glycolids bzw. seiner Homologen durch Lösungsmittel-Polymerisation auf einfachem Wege mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das Polymerisationsmedium zweckentsprechend zu verändern.

Wie nun gefunden werden konnte, läßt sich eine Lösungsmittel-Polymerisation des Glycolids und seiner Homologen bei an sich bekannter Benutzung von stark basischen Katalysatoren von der Art alkoholischer Alkalihydroxidlösungen oder alkoholischer Lösung von Na-äthylat, Mg-methylat oder dergleichen in polaren Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment von $\mu > 2 \text{ D}$, deren Siedepunkte 125°C nicht überschreiten und die völlig oder weitestgehend wassermischbar sind, bei Temperaturen vom Schmelzpunkt dieser Lösungsmittel bis herauf zu 50°C , vornehmlich bei 15 bis 25°C , durchführen.

Die Polymerisation erfolgt mit einer sehr großen Geschwindigkeitskonstante und ist in wenigen Minuten mit einer recht guten Ausbeute selbst bei Temperaturen unterhalb von 20 °C bis zum Schmelzpunkt der Lösungsmittel beendet.

Der Katalysator wird gewöhnlich als 0,05 bis 0,2 n Lösung in Alkohol zugesetzt. Die Katalysatorkonzentration beträgt 0,1 bis 2,5%, überwiegend 0,5 bis 1,5% bezogen auf eingesetztes Glycolid. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polymerisationsmethode liegen vor allem in ihrer einfachen Durchführung. Die Produkte fallen als farblose Pulver mit relativ einheitlicher Korngröße an. Die Schmelzpunkte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymerisate liegen über 200, maximal bei 225 °C bei einem relativ eng begrenzten Schmelzintervall von 4 bis 5 °C.

Ein weiterer Vorteil liegt in der ausgezeichneten Thermostabilität, ohne jede Stabilisierungsnachbehandlung allein durch einfache Wasserwäschen zwecks Entfernung des Katalysators erreicht man Produkte, die bei 220 °C nach 25 bis 30 min einen Gewichtsverlust von ca. 30%, der sich auch nach 60 min nicht weiter erhöht, erfahren. Hierbei tritt nur eine ganz leichte Gelbfärbung ein.

Es hat sich als besonders vorteilhaft für die Reproduzierbarkeit der erfindungsgemäßen Arbeitsweise erwiesen, das Glycolid in einer sehr hohen Reinheit, wie sie u.a. durch eine Säurezahl von 0,2 bis 0,3 mg KOH/g charakterisiert wird, anzuwenden. Ebenso sollen die Lösungsmittel sehr rein sein.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

20 g Glycolid werden in 200 ml Aceton gelöst, auf 20 °C temperiert und unter Rühren mit 15 ml n/10 alk. KOH versetzt. Das Polymerisat fällt sofort aus. Nach 30 min wird abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 15,9 g = 79,5%, Smp. 223 bis 225 °C.

Beispiel 2

20 g Glycolid gelöst in 200 ml Acetonitril werden bei 20 °C unter Rühren mit 10 ml n/10 alk. KOH versetzt. Das Polymerisat fällt sofort aus. Nach Absaugen, Waschen und Trocknen werden 17,2 g = 86% Polymerisat erhalten. Smp. 218 bis 222 °C.

Beispiel 3

5 g Glycolid gelöst in 20 ml Propionitril werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1 ml n/10 Na-äthylatlösung versetzt. Das Polymerisat fällt sofort aus. Eine Aufarbeitung nach 1 bis 2 Tagen schadet der Stabilität der Produkte nicht. Ausbeute: 4,78 g = 97%, Smp. 200 bis 203 °C.

Beispiel 4

12 g Glycolid werden in 60 ml Acetonitril gelöst, auf -20 °C abgekühlt und mit 1,5% Na-äthylat unter Rühren versetzt. Ausbeute: 76% Polymerisat, Smp. 216 °C.

- 4 - 136308

Patentanspruch

Verfahren zur Lösungsmittel-Polymerisation von Glycoliden und Homologen bei Temperaturen unterhalb 50 °C, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise als stark basische Katalysatoren Alkalihydroxide und/oder Alkali- oder Erdalkalialkoholate in ihren alkoholischen Lösungen angewendet werden und mit völlig oder weitestgehend wasserlöslichen polaren Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment von μ 2 D und einem Siedepunkt von maximal 125 °C bei Reaktionstemperaturen vom Schmelzpunkt dieser Lösungsmittel an gearbeitet wird.

Patentanspruch:

Verfahren zur Lösungsmittel-Polymerisation von Glycoliden und Homologen bei Temperaturen unterhalb 50C, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise als stark basische Katalysatoren Alkalihydroxide und/oder Alkali- oder Erdalkalialkoholate in ihren alkoholischen Lösungen angewendet werden und mit völlig oder weitestgehend wasserlöslichen polaren Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment von $\mu \geq 2$ D und einem Siedepunkt von maximal 125C bei Reaktionstemperaturen vom Schmelzpunkt dieser Lösungsmittel an gearbeitet wird.

Translation from <http://babel.altavista.com/tr:>

Patent Claim:

It proceeds to the solvent polymerization characterized by Glycoliden and homologous one at temperatures below 50C, by the fact that in actually well-known way as strong basic catalysts alkali hydroxides and/or alkali or alkaline-earth alcoholates in its alcoholic solutions are used and with complete or as far as possible water-soluble polar solution means with a dipole moment of ≥ 2 D and a boiling point of maximally 125C at reaction temperatures of the melting point of these solution means one works on.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.